Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau

Ueber die galvanische Ausfällung von Legierungen des Eisens und verwandter Metalle und über das elektrochemische Verhalten dieser Metalle.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Sonnabend, den 21. Oktober 1899, Mittags 12 Uhr

im Musiksaal der Universität

öffentlich verteidigen wird

Hellmut W. Toepffer.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. **Franz Huth,**

Assistent am Landwirthschaftl.-technologischen Institut der Universität Breslau.

Herr Dr. **Leopold Bleier,**

Privat-Assistent bei Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Ladenburg.

Breslau 1899.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0196

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Winter-Semester 1898/99 und im Sommer-Semester 1899 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse und meinen hochverehrten Lehrern, Herren

Professor Dr. F. W. Küster

und

Professor Dr. R. Abegg

für die Anregung und bereitwillige Unterstützung, die sie mir bei der Ausführung der folgenden Arbeit haben zu Teil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das für alle elektrochemischen Prozesse von fundamentaler Wichtigkeit gewordene Faraday'sche Gesetz sagt in der ihm von Helmholtz[1]) gegebenen Fassung aus: „Derselbe Strom macht in den verschiedenen Elektrolyten gleich viele Valenzen frei, oder führt sie in andere Combinationen über.[2]) Aus dem Faraday'schen Gesetz ergiebt sich, dass bei der Einwirkung einer bestimmten Strommenge auf einen Elektrolyten die Jonen ganz unabhängig von der chemischen Affinität, durch welche sie in der unzersetzten Molekel verbunden sind, immer in den einer einzelnen Valenz entsprechenden Quantitäten an die Elektroden wandern, um sich dort zu entionisieren. Selbst für sehr schwache Ströme, durch deren Elektricitätsmenge 1 mg. Knallgas erst nach 150 Jahren abgeschieden würde, hat H. v. Helmholtz das Faraday'sche Gesetz bestätigt. Wenn man eine verschiedene Kationen enthaltende Lösung, deren Concentration und Jonenbeweglichkeit gleich sind, oberhalb der beiderseitigen Zersetzungsspannungen elektrolysiert, müsste man nach dem Faraday'schen Gesetz daher annehmen, dass die daraus abgeschiedene Legierung dasselbe prozentuale Verhältniss ergiebt, wie es in der Lösung vorhanden war.

Einige Verhältnisse zu untersuchen, die eintreten, wenn man einen Strom durch einen Elektrolyten schickt,

---

[1]) Schon vor Helmholtz hat Ladenburg diese Form dem Faraday'schen Gesetz gegeben. Ber. chem. Ges. 5,753. 1872.

[2]) Vergl. auch Salet in Würtz. Dict. de chem. I. 1881.

der aus einem Gemisch so beschaffener Salze besteht, ist die Aufgabe der folgenden Arbeit, die ich auf Anregung des Herrn Professor Küster unternahm.

A priori möchte man also annehmen, dass, wenn man einen Strom z. B. durch ein Gemisch von Eisensulfat und Nickelsulfat schickt, diese beiden Metalle in demselben Verhältnisse abgeschieden würden, in dem sie sich in der gemeinsamen Lösung befanden, d. h. wenn man äquivalente Mengen von Eisensulfat und Nickelsulfat der Elektrolyse unterwirft, die entstehende Legierung etwa zu 50 % aus Eisen und zu 50 % aus Nickel besteht.

Denn für beide Metalle muss wegen der Gleichheit des Leitvermögens[1]), welches allerdings nur in concentrierten Lösungen gemessen ist,[2]) und der annähernden Gleichheit des Atomgewichts, von dem die Jonenbeweglichkeit nach Bredig abhängt,[3]) die Concentration und die Beweglichkeit der Kationen in den Lösungen als gleich angenommen werden und, wenn man oberhalb der beiderseitigen Zersetzungsspannungen arbeitet, so ist kein Grund für die Bevorzugung eines der Metalle bei der elektrolytischen Abscheidung ersichtlich.

Auch vom technischen Standpunkt aus wäre gerade dieses Verhalten des Nickels und Eisens von grösster Wichtigkeit wegen der Bedeutung des Nickelstahls, der bekanntlich eine kohlenstoffhaltige Legierung von Eisen und Nickel ist.

Wie gross diese Bedeutung ist, dafür legt vielleicht am besten der Umstand Zeugniss ab, dass in Berlin eine ständige Commission für Eisen-Nickellegierungen unter Vorsitz des Professors Rudeloff besteht, deren umfassende Untersuchungen in den Verhandlungen des „Vereins zur Förderung des Gewerbefleisses“[4]) veröffentlicht werden.

---

[1]) Kohlrausch und Heilborn, Leitvermögen der Elektrolyte. S. 752.

[2]) Die von Vincentini (Atti di Torino 20, 869. 1885) vorliegenden Bestimmungen aus verdünnten Lösungen sind unsicher wegen Hydrolyse.

[3]) Bredig, Zeitschrift für physikal. Chemie. XIII, 191. 1894.

[4]) Jahrg. 1897, S. 84. Jahrgang 1898, Seite 327.

Von den interessanten physikalischen Eigenschaften will ich nur erwähnen, dass es Eisennickellegierungen giebt, welche das wunderbare Phänomen zeigen, dass sie sich bei Abkühlung ausdehnen,[1]) und nicht verkürzen, wie dies sonst ausnahmslos der Fall ist.

Diese in so vieler Hinsicht wichtigen Legierungen auf elektrolytischem Wege, der ein so bequemes Variieren der Mischungsverhältnisse gestattet, herzustellen, ist demnach ein in hohem Grade lohnend erscheinendes Problem.

I.

Versuche mit Fe und Ni.

A. Einfache Sulfate.

Es wurde zuerst das Verhalten der Sulfate von Eisen und Nickel untersucht. Zu diesem Zweck wurden $^1/_{10}$ normale Lösungen hergestellt, deren Gehalt also betrug:

28 gr. $NiSO_4$ im Liter,
27,8 gr. $FeSO_4$ im Liter.

Die Elektrolyse wurde zunächst in Bechergläsern vorgenommen nnd zwar wurden immer 400 ccm Lösung im ganzen verwandt. Als Kathode wurden Platinbleche von 100 qcm doppelseitiger Oberfläche benutzt, als Anode Platindrähte.

Letztere wurden gewählt, um die Anodenstromdichte hoch zu machen und so die hierdurch bewirkte Oxydation nach Möglichkeit zu verhindern.

Die Resultate sind aus Tabelle I und Curve I zu ersehen.

---

[1]) Sitzungsbericht des Vereins zur Förderung des Gewerbefleisses vom 6. Juni 1898 Seite 167.

Tabelle I.

Fe in Lösung	Ausgeschieden Fe in Legierung	Stromstärke in Ampère	Zeit Min.
10%	19.5%	7.0	5
	12.2 „	5.0	10
	5.4 „	3.7	12
	7.4 „	2.7	
	14.9 „	1.2	40
	23.5 „	0.70—0.88	17
20%	27.2 „	2.7	30
	32.1 „	1.5	43
	32.9 „	1.2	40
40%	46.1 „	2.7	
	37.7 „	1.5	45
50%	47.5 „	7	5
	53.1 „	5	5
	66.8 „	3	20
	63.8 „	3	20
	69.5 „	2.7	40
	73.4 „	2.1—2.7	38
	70.9 „	2.1	30
	68.5 „	2.1	30
	70.2 „	1.8	50
	85.2 „	1	25
80%	87.6 „	2.7	
	93.0 „	1.5	43
90%	95.9 „	5	10
	90.3 „	3.6	12
	91.9 „	2.7	
	96.7 „	1.5	34
	95.8 „	1.0	16½
	97.3 „	0.75—0.88	17

Curve I siehe Anhang.

Tabelle Ia.

Fe in Lösung	Ausgeschieden Fe in Legierung	Stromstärke in Ampère	Zeit Min.
50 %	62.7 %	6	5
	70.4 „	5	10
	63.8 „	3.6	15
	65.1 „	3.6	15
	62.8 „	3.6	10
	56.5 „	3.6	11
	67.1 „	3	20
	70.9 „	3	16
	67.9 „	2.7	20
	52.8 „	2.7	
	70.8 „	2.4	30
	71.1 „	2.4	30
	73.4 „	2.1	33
	83.0 „	2.1	33
	77.1 „	2.1	34
	70.0 „	1.5 — 1.7	201
	71.5 „	1.5 — 1.7	201
	69.0 „	1.5 — 1.7	201
	64.4 „	1.5	45
	69.8 „	1.5	63
	77.5 „	1.5	63
	65.2 „	0.75	275
	80.7 „	0.75	300

Die Prozente bezeichnen hier, wie im folgenden den Anteil an dem Gesammtmetallgehalt der Lösung, sodass in Tabelle I z B. 10 % Eisen bedeutet, dass 40 ccm der obigen $^1/_{10}$ Normal $FeSO_4$-Lösung mit 360 ccm der $^1/_{10}$ Normal $NiSO_4$ Lösung der Elektrolyse unterworfen wurden. Da es sich sofort herausstellte, dass säurefreie Lösungen keine wägbaren Metallabscheidungen lieferten, so war Säurezusatz nothwendig.

Die Tabelle Ia ist beigefügt, um zu zeigen, welchen Einfluss der Zusatz von H_2SO_4 ausübt. In diesen Ver-

suchen der Tabelle Ia war nämlich eine willkürliche Menge H_2SO_4 jedesmal zugesetzt. Es zeigt sich, dass die Verschiedenheit der Säurequantität offenbar von Einfluss auf die Resultate war.

Bei den auf Tabelle I angegebenen Zahlen wurde deshalb eine konstante genau abgemessene Menge H_2SO_4 zugesetzt und zwar zu 1000 ccm der $^1/_{10}$ N-Lösung 10 ccm $^1/_{10}$ n H_2SO_4, so dass die resultierende Lösung circa $^1/_{1000}$ Normal an freier H_2SO_4 (nicht $^1/_2$ H_2SO_4) war.

Die Kathodenbleche wurden, ohne den Strom zu unterbrechen aus der Flüssigkeit herausgenommen, längere Zeit unter der Wasserleitung abgespült, mit Alkohol übergossen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Nach dem Erkalten wurden die Bleche gewogen und der Metallniederschlag im verdeckten Becherglas in verdünnter Schwefelsäure eventuell unter Erhitzen aufgelöst. Nach der vollständigen Auflösung wurde die Lösung erkalten gelassen und mit Kaliumpermanganat das Eisenoxydul titriert. Um dem Vorwurf aus dem Wege zu gehen, dass durch das Erhitzen und das Stehenlassen an der Luft eventuell ein Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd oxydiert wurde, habe ich Versuche mit Eisenlösungen von bekanntem Fe-Gehalt gemacht, die ich bis zum Kochen mit Schwefelsäure erhitzt habe, und keine Veränderung im Eisengehalte konstatieren können.

Bevor ich diese Sicherheitsversuche anstellte, habe ich theilweise mit Zinnchlorür und Jod das Eisenoxyd titriert,[1]) ich habe diese Methode aber bei den späteren Versuchen aufgegeben, da durch das nöthige Oxydieren mit $KClO_3$ leicht Fehler entstanden, wenn man den Ueberschuss an Cl_2 nicht wieder vollständig verjagt, was im übrigen sehr zeitraubend ist. Ausserdem ist die Kaliumpermanganatmethode viel einfacher, weil man es mit einer Lösung zu thun hat, während man bei der Bestimmung mit Zinnchlorür und Jod erstens zwei

[1]) Mohr's Titriermethode Seite 162.

Titrierflüssigkeiten braucht und zweitens, das Zinnchlorür seinen Titer sehr bald, selbst wenn es unter Petroleum aufbewahrt wird, ändert.

Wie man aus Tabelle I und Curve I sieht, nimmt bei zunehmender Stromstärke, der Eisengehalt in den Legierungen ab. Der Umstand, dass bei den Curven für 10 % und 90 % Eisenlösungen, bei den höchsten Stromstärken wieder eine Zunahme des Eisengehaltes zu bemerken ist, ist wohl auf Einflüsse der bei diesen Stromstärken sich entwickelnden hohen Temperaturen zurückzuführen. Bei den graphischen Darstellungen bedeuten von den gleichartigen Linien, die eine gerade das Verhältniss der Metalle in der Lösung, die andere gebogene, das Verhältniss der Metalle in der Legierung. wie es sich aus den angestellten Versuchen ergeben hat. Die punktierten Linien sind extrapolierte Verlängerungen der experimentell festgestellten Curven. Diese Extrapolationen scheinen darauf hinzudeuten, dass ein Zusammentreffen aller Curven bei einer Stromstärke von 0 Ampère und zwar in dem Punkt, bei dem 100 % Eisen in der Legierung vorhanden ist, erfolgen würde.

In den bisherigen Lösungen schied sich, infolge der beträchtlichen Wasserstoffionen-Konzentration und deren dem Fe und Ni gegenüber viel niedrigeren Zersetzungsspannung sehr viel Wasserstoff mit den Metallen ab, was auch zur Unregelmässigkeit der Resultate beigetragen haben mag. Es wurden deshalb weiterhin Doppel- resp. Komplexsalzlösungen elektrolysiert, bei denen die Wasserstoffionenconcentration und deshalb die Wasserstoff-Entwickelung viel geringer ist.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass aus komplexen Salzen die elektrolytische Metallabscheidung glatter vor sich geht, als aus den einfachen Salzen, eine Entdeckung, die bereits Werner von Siemens in der galvanischen Versilberung aus Thiosulfatlösungen gemacht hat.

B. Ammoniumdoppelsulfate.

Zunächst wurden die Ammoniumdoppelsulfate untersucht. Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

28 gr. $NiSO_4$ + 45 gr. $(NH_4)_2SO_4$ in 1 Liter und 27,8 gr. $FeSO_4$ + 45 gr. $(N.H_4)_2SO_4$ in 1 Liter also wie vorher in Bezug auf das Gesammtmetall $^1/_{10}$ Normal. Der Ueberschuss von $(NH_4)_2SO_4$ als Dissociationsprodukt bedingt eine stärkere Complexität als sie dem äquivalent zusammengesetzten Doppelsalz entspricht und verringert daher die Konzentration der Metall-Kationen der Lösung, indem die Metalle als Neutraltheile[1]) in komplexen Anionen enthalten sind.

Die Resultate, die aus Curve II und Tabelle II zu ersehen sind, entsprechen den bei den Sulfaten gefundenen nicht nur vollständig, sondern geben ein noch viel klareres Bild der dort nur undeutlicher erkennbaren Verhälsnisse. Wie aus den vorhergehenden Erwägungen über Complexsalze zu erwarten war, gestaltet sich die Abscheidung viel regelmässiger, was zur Folge hat, dass die beistehenden Curven viel gleichmässiger erscheinen, wie die der Sulfate.

Bei der Elektrolyse von Lösungen mit über 50% Fe werden die Legierungen alle so reich an Eisen, dass die Variation des Fe-Gehalts mit der Stromstärke sehr viel geringer wird, als vorher und deshalb die Analysenfehler einerseits und die Schwankungen der schwer ganz konstant zu erhaltenden Stromstärke andererseits die anscheinende Unregelmässigkeit der Resultate erklären. Der Gang des Fe-Gehalts der Legierungen mit der Stromstärke lässt sich daher aus den Zahlen für die in der Tabelle II aufgeführten Lösungen 72 % und 80 % kaum mit Sicherheit entnehmen.

Aus den übrigen Zahlen der Tabelle II ergiebt sich

---

[1]) Abegg und Bodländer, Zeitschrift für anorganische Chemie 20, 453 s. a. Zeitschr. f. Elektroch. VI S. 92.

Tabelle II.

Fe in Lösung	Procente Ausgeschied. Fe in Legierung	Mittel	Stromstärke i. Amp.	Zeit Min.	Fe in Lösung	Procente Ausgeschied. Fe in Legierung	Mittel	Stromstärke i. Amp.	Zeit Min.
10%	12.4	12.5	3	30	50%	59.8	59.3	3	32
	12.6		3	30		61.1		3	32
	31.1	13.9	2.1	60		57.0		3	
	14.8		2.1	60		58.4	61.9	2.4	60
	45.4		1.2			64.7		2.4	60
20%	24.8	25.1	3	30		62.6		2.4	60
	25.4		3	30		61.9		2.4	60
	26.4	29.7	2.1	60		75.3	75.5	1.5	60
	32.9		2.1	60		74.3		1.5	60
	54.3		1.2	368		75.5		1.5	180
	49.6	50	3	30		78.7		1.5	180
	50.5		3	30		72.6		1.5	180
	58.0	58.8	2.1	60		77.6		1.5	240
	59.5		2.1	60		75.5		1.5	240
	73.0		1.2	368		83.5	83.6	0.9	146
50%	60.9	61.5	5.0	30		85.2		0.9	146
	52.2		5.0	30		85.3		0.9	146
	56.0	58.7	4.5	60		79.2		0.9	$26\frac{1}{2}$ St.
	60.9		4.5	60		84.4	85.6	0.75	396 M.
	59.3		4.5	60		86.7		0.75	396
	59.8		3.15	40	72%	92.0	92.5	2.7	64
	57.6		3.15	40		93.1		2.7	64
	61.8	60.1	3.15	40	80%	95.5	94.8	1	240
	61.4		3.15	33		94.1		1	240
	60.1		3.15	33		99.1	96	2.1	60
						95.8		2.1	60

Curve II siehe Anhang.

hier mit aller Deutlichkeit die bei den einfachen Sulfaten bereits andeutungsweise erkannte Erscheinung, dass 1. der Eisengehalt der Legierung stets höher ausfällt, als der der Mischung und 2. diese Differenz des Fe : Ni-Verhältnisses um so grösser wird, je geringer die Stromstärken der Elektrolyse sind.

Die den Curven I völlig analoge Curvendarstellung II macht diese Verhältnisse deutlich ersichtlich.

Bezüglich der quantitativen Verhältnisse zeigt sich, dass bei 3 Ampère der Fe %-Gehalt der Legierung konstant den 1,25fachen Betrag desjenigen der Lösung für Lösungen von 10 % bis 50 % Fe ausmacht, bei 2 Amp. nahezu konstant den 1,5fachen Betrag.

Bei den niedrigeren Stromstärken nimmt dies Verhältniss mit wachsendem Lösungseisengehalt ab, was damit im Einklang steht, dass die Curven auf 100 % für 0 Amp. konvergieren.

Für 1,2 Amp. beträgt z. B.

bei	10	20	40	50 % Fe in Lösung
$\frac{\text{Fe-Legierung}}{\text{Fe-Lösung}}$	9	5,4	3,6	3,2

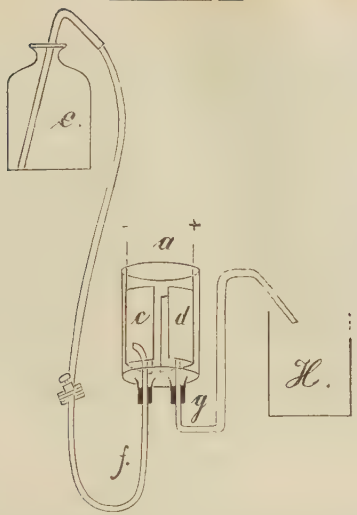
aus der Konvergenz würde für 0 Amp. folgen.

9	5	2,5	2,0

Dass die Konstanz des Verhältnisses $\frac{\text{Fe-Legierung}}{\text{Fe-Lösung}}$ übrigens nicht für alle Lösungsgehalte bestehen kann, ergiebt die einfache Ueberlegung, dass der Gehalt der Legierung 100 % nicht übersteigen, die Lösung diesem Gehalt aber beliebig genähert werden kann.

C. Doppeloxalate.

Um zu sehen, ob auch in anderen Eisennickellösungen dieselben Erscheinungen auftreten, wurde das Verhalten der oxalsauren Doppelsalze des Eisen und Nickel untersucht. Um eine grössere Unabhängigkeit von Einflüssen, wie Oxydation, Erwärmung und Conzentration der Lösung, herbeizuführen, wurden die folgenden Versuche im strömenden Elektrolyten ausgeführt. Der Apparat wurde folgendermassen zusammengestellt:



Apparat für die Versuche im strömenden Elektrolyten.

In der Wulff'schen Flasche a, deren Boden abgesprengt ist und die umgekehrt an einem Stativ aufgehängt ist, befinden sich 2 Platinelektroden c und d, von denen jede eine beiderseitige Gesammtoberfläche von 100 qcm hat. Aus der auf erhöhtem Standpunkt stehenden Flasche e fliesst der Elektrolyt mittelst Heber durch die Röhre f in die Wulff'sche Flasche, so dass die einströmende Flüssigkeit zuerst an der Kathode c vorbeifliesst. Das Einflussrohr f ist an einem Ende so gebogen, dass es die einströmende Flüssigkeit gegen das Kathodenblech fliessen lässt, wie aus der Zeichnung zu ersehen. Durch das Rohr g fliesst der Elektrolyt von der Anode D durch einen Ueberlauf in das Reservoir H. Die Geschwindigkeit wurde mittelst eines an dem Schlauche f angebrachten Quetschhahnes so regulirt, dass circa 33 ccm in der Minute den Apparat durchflossen.

Folgende Zusammensetzung der Lösung wurde genommen:

28 gr. $Ni\,SO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2\,C_2\,O_4$ } in 3 Litern
28,8 gr. $Fe\,SO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2\,C_2\,O_4$ }

und 50,4 gr. $Ni\,SO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2\,C_2\,O_4$ } in 3 Litern
5,55 gr. $Fe\,SO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2\,C_2\,O_4$ }

Der Zusatz von Ammonoxalat ist eingehend ausprobirt worden. Weniger konnte nicht genommen werden, weil sonst schwer lösliches Ferrooxalat ausgefallen wäre. Mehr nicht wegen der begrenzten Löslichkeit des Ammonoxalats. Das sehr viel leichter lösliche Kaliumeisendoppelsalz ist zur Elektrolyse aus dem Grunde nicht geeignet, weil das durch Zersetzung des Kaliumoxalats entstehende Kaliumkarbonat seinerseits einen Niederschlag von Eisenkarbonat erzeugt, in Folge dessen eine ungehinderte Reduktion unmöglich ist.[1])

Ueber die Ergebnisse der Elektrolyse giebt beistehende Tabelle III und Curve III Auskunft.

Tabelle III.

a.				b.			
Fe in Lösung	Ausgeschied. Fe in Legierung	Stromstärke in Ampère	Zeit Min.	Fe in Lösung	Ausgeschied. Fe in Legierung	Stromstärke in Ampère	Zeit Min.
	%				%		
10%	17.51	5	—	50%	64.44	5	—
	18.4	4	—		62.06	5	—
	20.78	3	—		72.15	4	—
	26.4	2	—		74.36	4	—
	28.05	1	—		64.6	4	—
	61.58	0.2	—		68.2	3	—
	80.3	0.2	—		69.2	3	—
					77.3	3	—
					73.8	3	—
					75.7	2	—
					79.3	2	—
					77.8	2	—
					76.4	2	—
					88.17	1	—
					87.2	1	—
					88.6	1	—
					95.2	0.2	—

Curve III. siehe Anhang.

[1]) Classen, quant. Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl. 1897, S. 149.

Die Resultate ergeben hier, im Einklang mit den früheren, wiederum eine deutliche Bevorzugung des Eisens gegen das Nickel bei der elektrolytischen Abscheidung. Die Möglichkeit, auch mit sehr schwachen Strömen bis zu etwa 0,2 Amp. herab noch gute Niederschläge zu erhalten, erlaubt bei den Doppeloxalaten sich dem Konvergenzpunkt der Curven, d. h. der quantitativen Trennung des Eisens vom Nickel aus gemeinsamer Lösung auf elektrolytischem Wege, so sehr zu nähern, dass es gelang, aus 90 % Ni-haltiger Lösung ein 80 %iges Eisen, aus 50 % Ni-Lösung ein 95 %iges Eisen abzuscheiden. Hierauf eine analytische Trennungsmethode beider Metalle aufzubauen, erscheint wegen der nöthigen Kleinheit der Stromstärke unthunlich, doch dürfte dies Ergebniss für die Technik, die beliebige Dimensionen der Elektroden und dementsprechend höhere Ströme anwenden kann, von Bedeutung werden können, indem man offenbar eine weitgehende elektrolytische „Fractionirung" des Eisens aus Eisen-Nickellösungen ausführen kann.

Dass bei der Tabelle IIIa die Werte für die Stromstärke 0,2 Ampère um 20 % differiren, ist durch einen Blick auf die beigefügte graphische Darstellung erklärlich, da eine Aenderung der Stromstärke um nur 0,1 Ampère bei der beinahe horizontalen Lage der Curve in dieser Gegend derartig bedeutende Differenzen ausmacht.

D. Versuche mit variirter Spannung.

Die bisherigen Versuche wurden unter Regulirung der Stromstärke ausgeführt. Da nun aber die Abscheidung der Metalle von der Spannung abhängig ist, wurden einige Elektrolysen angestellt, bei denen die Spannung gemessen wurde. Da die Stromstärke nach dem Ohm'schen Gesetz der Spannung proportional zunimmt, war es von vornherein als sicher anzunehmen, dass bei diesen Versuchen dieselben Verhältnisse eintreten.

Tabelle IV.

Fe in Lösung	Ausgeschied. Fe in Legierung	Spannung	Zeit
	%	Volt	Min.
50%	59.67	10	40
	69.83	6	—
	70.35	6	—
	79.51	5	—
	79.6	4	68
	85.09	3	120

Tabelle V.

Fe in Lösung	Ausgeschied. Fe in Legierung	Spannung	Die Stromstärke betrug
	%	Volt	Amp.
50%	57.9	7	1.2
	61.37	6	0.9
	64.9	4.5	0.7
	65.9	4.2	0.5
	90.5	2.9	0.14

Curve IV. und V. siehe Anhang.

Tabelle IV und Curve IV beziehen sich auf Versuche, die an einer Lösung von Fe und Ni Doppeloxalaten, Tabelle V und Curve V auf ebensolche, die aus einer mit Zitronensäure angesäuerten Ammonsulfatlösung derselben Metalle angestellt wurden. Unter 2.9 Volt war es nicht möglich, wägbare Niederschläge zu erhalten. Da nun die Zersetzungsspannung für $NiSO_4$ nach Le Blanc[1]) etwa 2,1 Volt beträgt und $FeSO_4$ um 0,1 Volt höher liegt, so ist bei derartig geringer Ueberspannung auch keine Metallabscheidung mehr zu erwarten.

Wie aus Tabelle V zu ersehen ist, war die Stromstärke bei 2,9 Volt auch nur noch 0,14 Ampère. Der 0-Ampère-Punkt auf den Curven 1 bis 3 wird sich daher ungefähr mit einem etwas über 2 Volt liegenden Punkt der Curven IV und V decken. Diezbezüglich angestellte Versuche ergaben dann auch folgendes Resultat:

Bei einer Stromstärke von

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie 8,294. 1891.

3	Ampère	betrug	die	Spannung	8,8	Volt
2,7	„	„	„	„	7,3	„
2,4	„	„	„	„	6,3	„
2,1	„	„	„	„	5,7	„
1,8	„	„	„	„	5,15	„
1,5	„	„	„	„	4,7	„
1,2	„	„	„	„	4,3	„
1,0	„	„	„	„	3,9	„
0,3	„	„	„	„	2,4	„
0,2	„	„	„	„	2,15	„

Diese Zahlen beziehen sich auf den vorher beschriebenen Apparat mit strömenden Elektolyten, und dürften bei dem nichtströmenden Elektrolyten nicht wesentlich verschiedene gewesen sein.

II.

Versuche mit Eisen oder Nickel und einem anderen Metall.

Da das durch die bisherigen Versuche erwiesene erheblich verschiedene elektrochemische Verhalten von Fe- und Ni nicht wohl auf etwas anderes, als die Verschiedenheit ihrer Elektroaffinitäten geschoben werden kann, so war es weiterhin von Interesse, andere Metallpaare mit analogen Verschiedenheiten auf das Vorhandensein ähnlicher Differenzen der Abscheidbarkeit zu untersuchen.

A. Eisen und Zink.

Zu diesem Zweck wurde das Fe mit einem in der Spannungsreihe höher stehenden Metall, nämlich Zink kombinirt. Der Zersetzungspunkt des letzteren wird von Nernst[1]) gleich 0,74 Volt gegen H=O angegeben. Da der des Eisens gleich 0,33 Volt[2]) ist, besteht hier die Diffe-

[1]) Nernst theoret. Chemie Seite 671.

[2]) Neumann, Zeitschr. f. physik. Chemie s. auch Bodländer, Zeitschrift f. anorg. Chemie XX 1899, 455.

renz = 0,41 Volt, also eine beinahe 4 Mal so grosse, wie zwischen Eisen und Nickel, doch ist gegen Zink das Eisen das niedrigere, während von Eisen und Nickel Eisen das höhere ist. Nach den beim Eisen und Nickel gemachten Erfahrungen wurden zur Herbeiführung einer möglichst guten und gleichmässigen Abscheidung die Doppeloxalate benutzt und folgende Lösungen hergestellt:

27,9 gr. $Fe\,SO_4$ + 100 gr $(N.H_4)_2\,C_2\,O_4$
28,8 gr. $Zn\,SO_4$ + 100 gr $(N.H_4)_2\,C_2\,O_4$ } in 3 Litern.

In der schwefelsauren Lösung der galvanischen Niederschläge wurde Fe durch Permanganat titrimetrisch bestimmt, die Lösung war bei dem vorhergehenden Versuch in Bezug auf das Gesammt-Metall $^1/_{15}$ Normal.

Tabelle VI.

Zn in Lösung	Zn in Legierung	Stromstärke Ampère	Zeit Min.
50%	72.6%	6	6
	78.3%	3	17
	80.6%	2	10
	83.7%	2	13
	86.3%	1	40
	88.9%	0.5	79

Curve VI. siehe Anhang.

Wie aus Tabelle VI und Curve VI zu ersehen ist, nimmt hier in völliger Analogie mit den früheren Resultaten das Zink die Stelle des Eisens ein. Es hat nämlich das unedlere Metall (Zink) auch hier die Eigenschaft bei kleinen Stromstärken vorzugsweise sich abzuscheiden. Man sieht beim Vergleich von Curve VI mit den vorhergehenden ferner, dass in noch viel höherem Masse hier das Zink, wie vorher das Eisen sich abscheidet. Die beiden Linien auf Curve VI sind viel weiter von einander entfernt, wie auf den bisherigen Curven die sich einander entsprechenden Linien. Vermutlich ist dies darauf

zurückzuführen, dass die elektrische Differenz dieser beiden Metalle soviel grösser als die von Fe und Ni ist.

Ich will hier nebenbei erwähnen, dass der von Neumann angegebene Vorschlag, das Zink nicht auf Platin niederzuschlagen, sondern eine Kupferschicht elektrolytisch dazwischen zu bringen, sehr nothwendig ist, um Schwierigkeiten beim Auflösen des Niederschlages zu vermeiden.

B. Cobalt und Eisen.

Hierauf wurde das Verhalten eines Gemisches von Cobalt und Eisen untersucht. Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

28 gr. $CoSO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2 C_2 O_4$ } in 3 Litern
28 gr. $FeSO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2 C_2 O_4$ } $^1/_{15}$ Metallnormal

Ferner:

50,4 gr. $CoSO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2 C_2 O_4$ } in 3 Litern
5,6 gr. $FeSO_4$ + 100 gr. $(N.H_4)_2 C_2 O_4$ } $^1/_{15}$ Metallnormal.

Die Resultate sind in Curve VII und Tabelle VII aufgezeichnet.

Tabelle VII

Fe in Lösung	Fe in Legierung	Stromstärke Ampère	Zeit Min.	Fe in Lösung	Fe in Legierung	Stromstärke Ampère	Zeit Min.
	%				%		
10%	13.51	4.2	10	50%	63.19	4	10
	11.11	4.0	15		52.48	4	20
	12.99	3.5–4.0	12		52.85	3	15
	15.3	3	25		62.43	3	25
	12.87	3	20		69.94	3	15
	13.94	2	26		69.54	2	25
	12.83	2	23		65.31	2	20
	11.55	2	25		51.28	2	20
	11.23	1	30		50.39	1	60
	17.31	1	40		60.29	1	43
	15.65	1	22		59.15	0.5	80
	14.33	0.5	28		60.19	0.5	60
	19.1	0.5			67.13	0.2	180
	11.58	0.2	180				
	10.11	0.2	150				

Curve VII siehe Anhang.

Es zeigt sich, dass hierbei andere Verhältnisse auftreten, wie bei den bisher untersuchten Gemischen. Erstens schwanken die gefundenen Werte ziemlich und dann ist von dem vorzugsweisen Ausfallen eines der beiden Metalle bei geringer Stromstärke nichts zu merken. Das Cobalt zeigt also hier ein ganz anderes Verhalten dem Eisen gegenüber, wie das Nickel es thut. Das Cobalt steht also in dieser Beziehung dem Eisen näher als das Nickel. Dass das Eisen trotzdem immer noch beim Abgeschiedenwerden bevorzugt wird, ergiebt sich daraus, dass bei keinem einzigen Versuche das in dem Salzgemisch vorhandene Verhältniss von 10 resp. 50 % in der Legierung erreicht wird, sondern immer etwas mehr Eisen in der Legierung vorhanden ist.

C. Cobalt und Nickel.

Um das gegenseitige Verhalten dieser 3 in vielen Beziehungen so ähnlichen Metalle weiter zu untersuchen, wurde trotz der analytischen Schwierigkeiten ein Gemisch von Nickel und Cobalt in derselben Weise im strömenden Elektrolyten untersucht.

Die Lösung war die folgende:

$$\left.\begin{array}{l} 28 \text{ gr. } Co\,SO_4 + 100 \text{ gr. } (N.H_4)_2\,C_2\,O_4 \\ 28 \text{ gr. } Ni\,SO_4 + 100 \text{ gr. } (N.H_4)_2\,C_2\,O_4 \end{array}\right\} \text{ in 3 Litern,}$$

das heisst, wieder in Bezug auf die Metalle $^1/_{15}$ Norm.

In der Legieruug wurde das Cobalt nach der Fresenius'schen Methode als Cobaltokaliumnitrit, das Nickel elektrolytisch bestimmt.

Hierbei bestätigte sich das vorhergehende Resultat, indem wie aus Curve und Tabelle VIII zu ersehen ist, das Cobalt bei kleinen Stromdichten vorzugsweise abgeschieden wird.

Tabelle VIII.

Co in Lösung	Co in Legierung	Stromstärke in Ampère
	%	
50%	55.59	2.7
	71.35	0.6
	82.49	0.2

Curve VIII siehe Anhang.

Es verhält sich also zum Nickel ebenso, wie sich das Eisen zu diesem verhält, d. h. es steht dem Eisen in diesen Beziehungen näher wie dem Nickel, mit dem es doch bekanntlich sonst fast vollkommen in seinen chemischen Eigenschaften übereinstimmt, wofür der beste Beweis ist, dass die quantitative Trennung der beiden Metalle mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft ist. Erst neuerdings hat Coehn eine elekrolytische Trennung zum Patent angemeldet, die aber für die quantitative Analyse noch nicht anwendbar zu sein scheint, da von dem Erfinder nur das Prinzip bekannt gemacht ist, welches auf der Abscheidung des Cobalts als Cobaltsuperoxyd beruht.

D. Eisen und Kupfer.

Als Schluss dieser Versuchsreihe wurde ein Gemisch von Eisen und Kupfer der Elektrolyse unterworfen, deren Unterschied in der Spannungsreihe 0,77 Volt ist, da das Eisen 0,33 Volt über dem Abscheidungspunkt des Wasserstoffs, das Kupfer hingegen 0,34 Volt unter demselben ausfällt.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

$$\left.\begin{array}{l} 24{,}96 \text{ gr. } Cu\,SO_4 + 100 \text{ gr. } (N.H_4)_2\,C_2\,O_4 \\ 27{,}8 \text{ gr. } Fe\,SO_4 + 100 \text{ gr. } (N.H_4)_2\,C_2\,O_4 \end{array}\right\} \text{ in } 1{,}5 \text{ Litern.}$$

Die beiden Lösungen waren absolut klar, die eine hellblau, die andere gelbroth. Beim Zusammengiessen

färbte sich die Mischung sehr schnell grün und es bildete sich an den Wänden des Gefässes ein rother Ueberzug von Cu, das durch die Reduktionswirkung des sich oxydierenden Eisens aus dem Cuprioxalat gebildet wurde. Das rothgelbe Ammonium-Ferrooxalat verwandelt sich in das grüne Ferriammonium. Das Cuprioxalat wird dadurch theils zu metallischem Kupfer, theils — da der Niederschlag nicht lediglich aus Cu bestanden, wahrscheinlich zu einem bisher unbekannten Cuprooxalat reduciert, dessen Untersuchung jedoch nicht unternommen wurde. Hierdurch war es unmöglich ein 50 % Gemisch herzustellen. An dem Gemisch mit dem Niederschlag wurden trotzdem mit strömenden Elektrolyten Versuche angestellt, sie ergaben aber, wie zu erwarten war, keine Legierungen als Niederschläge, da sich Kupfer und Eisen einzeln abschieden.

Die Cyan-Doppelverbindungen, die bei der Elektrolyse des Gold und Silber besonders so werthvolle Dienste leisten, konnten bei den vorhergehenden Versuchen leider nicht benutzt werden, da sowohl Eisen, wie Nickel, Cobalt und Zink aus ihnen nicht reducierbar sind.[1])

Die bisherigen Versuche wurden von Herrn Professor Küster veranlasst und ihr erster Theil auch unter seiner Anleitung ausgeführt. Bei den weiteren Versuchen und dem nun folgenden Theil war Herr Professor Abegg so liebenswürdig, mir mit Rath und That zu helfen.

III.

Theoretische Betrachtungen der Resultate.

Aus den Versuchen mit Eisen-Zink-Lösungen geht unzweideutig hervor, was aus den Versuchen mit Eisen-Nickellösungen schon zu erwarten war, dass die Elektroaffinität (Edelkeit) der Metalle für die Ausscheidung aus

[1]) Freudenberg, Zeitschr. für physik. Chemie XII 102.

gemischten Lösungen von ausschlaggebender Bedeutung ist, und zwar in dem Sinne, dass bei kleinen Stromdichten regelmässig das unedlere Metall ganz vorzugsweise abgeschieden wird. Und da naturgemäss gerade bei kleinen Stromdichten die elektrochemischen Reaktionen erfolgen, welche der Konstitution des Elektrolyten am genauesten entsprechen, während bei hohen Stromdichten der Elektrolyt in der Umgebung der Elektrode weitgehende Veränderungen erleiden kann und erleidet, so sind die Resultate bei kleinen Stromdichten als die normalen einer theoretischen Deutung zu Grunde zu legen.

Da nun, wie oben bereits angeführt, das Zusammensetzungsverhältniss des Metallniederschlags, auch das Verhältniss der an die Elektroden geführten Kationen darstellt und die Kathoden der in Frage stehenden Metalle als gleich beweglich auch im Verhältniss ihrer Concentration der Kathode zugeführt werden, so ergiebt sich daraus der Schluss, dass die Lösungen die unedleren Metalle in relativ grösserer Kationenconcentration enthalten, als die edleren.

Eine Verschiedenheit der Kationenconcentration kann bei gleicher Gesammtconcentration aber nur dadurch zu Stande kommen, dass der Dissociationsgrad verschieden ist, oder der Eintritt des Metallsalzes als Neutralteil in den Verband eines komplexen Anions in verschiedenem Maasse erfolgt. Die Neigung zur Complexsalzbildung steht nun aber nach Abegg-Bodländer[1]) mit der Elektroaffinität im nächsten Zusammenhang und zwar so, dass je edler ein Metall ist, d. h. je geringere Elektroaffinität es besitzt, desto mehr die Neigung zur Complexbildung hervortritt.

Stark elektroaffine Jonen wie die Alkalimetalle, das Nitrat- und das Chloration bilden z. B. keine Complexverbindungen. Dagegen sind die Edelmetalle, deren wenigst elektroaffine, wie Gold und Platin, fast ausschliesslich als

---

1) Zeitschr. für Elektrochemie VI pag. 92, 1899 und Zeitschr. für anorg. Chemie 20, 452 u. f.

Neutraltheile complexer Salze vorkommen, als typische Complexbildner bekannt, und geht ihnen die Fähigkeit zu selbständiger Jonenbildung fast gänzlich ab. Um diese Reihenfolge nach der Elektroaffinität anschaulicher zu machen, füge ich eine auf Messungen von Le Blanc und Neumann beruhende systematische Anordnung einiger wichtiger Elemente an, bezogen auf die Abscheidung des Wasserstoffs gleich 0 Volt.

Na	+ 2,8	Volt			
Mg	+ 1,47	„	H	= ± 0	Volt
Al	+ 1,28	„	Sb	= — 0,13	„
Mn	+ 1,06	„	Bi	= — 0,25	„
Zn	+ 0,74	„	As	= — 0,31	„
Cd	+ 0,38	„	Cu^2	= — 0,34	„
Fe^2	+ 0,33	„	Ag	= — 0,78	„
Te^1	+ 0,3	„	Hg	= — 0,79	„
Co	+ 0,22	„	Pd	= — 0,82	„
Ni	+ 0,22	„	Pt^4	= — 0,94	„
Pb	+ 0,17	„	Au^3	= — 1,10	„
Sn	+ 0,16	„			

Aus der Thatsache, dass je edler ein Metall ist, um so mehr Neigung zur Complexbildung ihm innewohnt, folgt, dass z. B. in einer Eisen-Nickellösung das Eisen relativ mehr Kationen, wie das Nickel bildet, sodass letzteres sich weitergehend im Verband complexer Anionen findet, und somit das Nickel als das geringer elektroaffine, d. h. edlere Metalle zu bezeichnen ist.

Dieselben Erwägungen, die man für das Eisen-Nickelgemisch angestellt hat, kann man mit demselben Recht auch für das Eisen-Zinkgemisch anstellen, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle Zink das unedlere stärker elektroaffine ist und in Folge dessen dieselbe Rolle einnimmt, die bei Eisennickellösungen das Eisen inne hat, d. h. es fällt vorzugsweise aus. Dasselbe ist

bei Cobalt-Nickelgemischen der Fall. Hier zeigt sich Cobalt als das unedlere und fällt in Folge dessen vorzugsweise aus.

Nicht ganz genau in Uebereinstimmung mit den anderen Versuchen stehen die Resultate der Elektrolyse der Eisencobaltlösungen. Wie auf Seite 23 des II. Theils gezeigt wurde, tritt in diesem Falle die vorzugsweise erfolgende Eisenabscheidung nicht so sehr in den Vordergrund, wie in den anderen besprochenen Fällen. Hieraus ergiebt sich, dass Cobalt und Eisen in Bezug auf die Fähigkeit Complexe zu bilden, sich einander ähnlich verhalten. Man hätte eher meinen sollen, dass dies zwischen Cobalt und Nickel der Fall wäre, deren andere chemischen und elektrochemischen Eigenschaften sich doch sehr nahe stehen. Aber aus den angestellten Versuchen geht unzweideutig hervor, dass sie in dieser Beziehung nicht übereinstimmen, vielmehr das Cobalt näher dem Eisen, wie dem Nickel steht.

Demgemäss ergeben die Versuche des II. Theils, ganz analog denen des ersten Theiles, dass die relative Jonenkonzentration abnimmt vom Zink zum Eisen, zum Cobalt, zum Nickel und demnach auch die Elektroaffinität in derselben Reihenfolge sinkt.

Für das Zink wird dieser Schluss aus der Reihe der Zersetzungsspannungen unmittelbar bestätigt, ebenso für das Eisen, während die ziemlich grosse Differenz zwischen Cobalt und Nickel hieraus nicht folgt. Doch ist die Zersetzungsspannung kein genaues Maass für die Elektroaffinität[1]) und die edlere Natur des Nickels dokumentirt sich zweifellos in der erheblich geringeren Oxydationsfähigkeit des Metalls, wie auch in der Unfähigkeit gleich dem Eisen und Cobalt aus zweiwertigen in dreiwertige Jonen überzugehen.

Die Frage, ob etwa die trotz aller Vorsichtsmassregeln an der Anode stattfindende Oxydation einen Einfluss auf die elektrolytischen Ausscheidungen herbeiführt, beant-

[1]) Abegg u. Bodländer, Zeitschr. für anorg. Chemie, XX Seite 352.

wortet sich nach dem Folgenden von selbst. Gerade das am leichtesten oxydierbare Metall, das Eisen, scheidet sich ja, wie wir gesehen haben, vorzugsweise ab, obwohl sich Eisenoxydionen nach Küster[1]) nie direkt abscheiden, sondern immer erst zu Eisenoxydulionen durch Aufwendung von Strom reducirt werden müssen, ehe sie aus diesem Zustand in den entionisierten metallischen übergehen.

Auch das Cobalt ist wie bekannt oxydationsfähig, wenn auch nicht in dem Maasse wie das Eisen und scheidet sich trotzdem in Gemischen mit Nickel, das garnicht oxydationsfähig ist, vorzugsweise ab.

Wir sehen also, dass die Oxydierbarkeit dieser drei Metalle in demselben Sinne wie ihre gemeinsame Abscheidungsfähigkeit, wächst. Das am leichtesten zu oxydierende, das Eisen, scheidet sich aus Gemischen mit den beiden andern am leichtesten ab. Das garnicht oxydierbare Nickel am schwersten. Dass Zink noch oxydierbarer wie Eisen ist, ist bekannt.

Es bleibt noch zu erwägen, ob die untersuchten Lösungen, die im Vorhergehendeu gegebene Deutung auch zulassen, d. h. ob die Möglichkeit einer Complexbildung bei ihnen auch vorliegt. Bei den Doppeloxalaten und Doppelsulfaten wird diese Möglichkeit offenbar zur Notwendigkeit.

Ein Zweifel kann nur entstehen, bei den einfachen Sulfaten, die, wenn auch nur in geringem Grade, die Erklärung einer Komplexbildung erfordern. Da jedoch, wie oben erwähnt, (siehe Seite 11) für die Bildung eines Metallniederschlages der Zusatz von Säure nothwendig war, so ist auch hier offenbar die Möglichkeit geboten, dass die Metalle entweder in das Anion einer komplexen Säure eintreten, oder als saure Salze stärker elektroaffine, wasserstoffhaltige Kationen bilden, die bei geringen Spannungen oberhalb derjenigen der Zersetzung nicht ausfallen, so

[1]) Küster, Zeitschr. für anorgan. Chemie, III. 383.

dass auch hier das Verhältniss zu Gunsten der unedleren Metallkationen verschoben wird.

Es soll aber nicht verhehlt werden, dass eine der vorhergemachten Beobachtungen nicht in einfacher Weise mit der Theorie in Einklang zu bringen ist. Man würde nämlich folgern müssen, dass der Convergenzpunkt der Curven so liegt, wie das Jonenverhältniss der Lösungen ergiebt. Da aber die Jonen des unedleren Metalls bestimmt nicht unendlich viel konzentrirter sind, was der Fall sein müsste, damit das unedle Metall ganz allein ausfällt, so zeigt das, dass die gegebene Deutung der Phänomene anscheinend nicht vollkommen die Erscheinungen zu erklären vermag.

Man könnte allerdings zu Gunsten der Theorie einwenden, dass die Extrapolationen auf den Convergenzpunkt unsicher sind, und ein von 100 % des unedleren Metalls verschiedenes Legierungsverhältniss ergeben würde.

Doch zeigen die Curven, namentlich die der Oxalate, dass das Legierungsverhältniss jedenfalls ein nicht sehr weit von 100 % verschiedenes sein muss Und auch ein diesem Punkt entsprechendes Kationenverhältniss anzunehmen, ist vorläufig zu wenig begründet, um eine solche Behauptung aufstellen zu können.

Falls sich an einem ausgedehnteren Untersuchungsmaterial bethätigen sollte, dass oberhalb beider Zersetzungsspannungen stets das unedlere Metall vorzugsweise abgeschieden wird, so würde man in der elektrolytischen Untersuchung derartiger Metallcombinationen ein neues Hilfsmittel zur Feststellung der für die gesammte Chemie so ungemein wichtigen Spannungsreihe der Metalle besitzen.

IV.

Messungen elektromotorischer Kräfte von Eisen, Cobalt und Nickel.

Eine Möglichkeit, die vorhergehenden Schlüsse bezüglich der verschiedenen Kationenkonzentrationen zu prüfen, schien eventuell durch Messungen elektromotorischer Kräfte geboten, wie z B. des folgenden Systems:

$$Fe \mid Fe\,SO_4 \mid Ni\,SO_4 \mid Ni.$$

Die elektromotorische Kraft eines solchen Elements setzt sich nämlich in folgender Weise zusammen:

1. Potentialdifferenz $Fe - Fe\,SO_4$
2. „ $Ni - Ni\,SO_4$
3. „ $Fe\,SO_4 - Ni\,SO_4$

Die letztere, als die einer Flüssigkeitskette, kann als unwesentlich vernachlässigt werden. Die Spannung eines Metalls gegen eine Lösung ist nach Nernst[1]) bekanntlich eine Funktion des Lösungsdrucks des Metalls und des ihm entgegengesetzten osmotischen Drucks, welcher der Concentration der Kationen proportional ist.

Wären also die Lösungsdrucke von Eisen und Nickel gleich, so würde eine elektromotorische Kraft dieser Kombination so gut wie allein herrühren von dem verschiedenen osmotischen Druck oder, was dasselbe bedeutet, der verschiedenen Concentration der beiderseitigen Kationen.

Diese Messungen entsprachen jedoch vollständig der auf Seite 37 mitgetheilten Spannungsreihe und liefern daher nicht den gewünschten Beweis für die Verschiedenheit der Jonenkoncentration, da sie in diesem Falle die entgegengesetzte Reihenfolge hätten zeigen müssen, indem z. B. das edlere Nickel einen geringeren osmotischen Druck seiner Kationen als den der Eisenkationen hat, sodass bei gleicher Lösungstension von Eisen und Nickel das letztere als Lösungselektrode, also als negativer Pol

[1]) Siehe Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 4, 154. 1889.

der Kette hätte fungiren müssen. Die Voraussetzung, dass nämlich die Lösungsdrucke von Eisen und Nickel gleich sind, trifft also offenbar nicht zu.

Dass die Lösungsdrucke der drei Metalle wirklich erheblich verschieden sind, wird sich auch aus dem folgenden Abschnitt VI bestätigen.

Gegen die erheblichen Verschiedenheiten der Metalllösungstensionen können sich die relativ feinen entgegengesetzten Einflüsse der Kationenkoncentrationsverschiedenheiten nicht genügend bemerkbar machen, keinesfalls aber wie nöthig, den Sinn der elektromotorischen Kräfte umkehren.

Ich habe trotzdem einen Theil der Messungen im nachfolgenden angegeben, da dieselben meines Wissens bis jetzt noch nicht angestellt worden sind und daher, wenn sie auch im vorliegenden Fall keine befriedigende Erklärung geben, von einigem Interesse sein dürften.

Es wurden die Sulfat-, Ammonsulfat- und Ammoniumoxalat-Lösungen von Eisen, Cobalt und Nickel untersucht. Zu diesem Zwecke wurden je zwei Platinbleche mit galvanischen Ueberzügen von Eisen und Cobalt versehen. Damit diese einzelnen Bleche gegen einander möglichst keine Potentialdifferenz zeigten, wurden die Metallüberzüge so hergestellt, dass je zwei Bleche, die mit demselben Metall überzogen werden sollten, als gemeinschaftliche Kathode in den Elektrolyten zwischen 2 Platinanoden getaucht wurden.

Damit sie sich an der Luft nicht oxydierten. was besonders beim Eisen sehr leicht eintritt, wurden die Bleche mit Ueberzug unter Alkohol aufbewahrt und nur zum jedesmaligen Gebrauch aus demselben herausgenommen. Es wurden 9 wässerige Lösungen hergestellt, die folgende Zusammensetzung hatten:

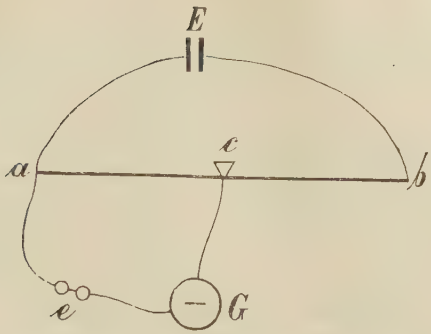
Lösung 1. 9,3 gr. $NiSO_4$ + 33 gr. $(NH_4)_2C_2O_4$ in 500 ccm.
„ 2. 9,3 gr. $FeSO_4$ „ „
„ 3. 9,3 gr. $CoSO_4$ „ „

Lösung 4. 9,3 gr. $NiSO_4$ + 33 gr. $(NH_4)_2\ SO_4$ in 500 ccm.
„ 5. 9,3 gr. $FeSO_4$ „ „
„ 6. 9,3 gr. $CoSO_4$ „ „
„ 7. 9,3 gr. $NiSO_4$ in 500 ccm.
„ 8. 9,3 gr. $FeSO_4$ „
„ 9. 9,3 gr. $CoSO_4$ „

Diese $^1/_{30}$ Normalität der Lösungen wurde gewählt, weil dieselbe auch bei den im ersten und zweiten Theil dieser Arbeit vorgenommenen elektrolytischen Metallabscheidungen zur Anwendung gekommen war.

Die Messung der Potentialdifferenzen geschah auf die Weise, dass 2 Bechergläser mit je einer der Lösungen mit gleichem Anion gefüllt und mit Hilfe eines gelatinirten Hebers verbunden wurden. Dieser gelatinirte Heber wurde hergestellt, indem man je eine Quantität der Lösungen 7—9 für sich mit Gelatine versetzte und diese Gelatinelösungen in kleine U-Röhren goss, die man erkalten und gelatiniren liess, um sie gebrauchsfähig zu machen. Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschah nach dem „du Bois-Reymond'schen Compensationsverfahren."

Es wurde eine gewöhnliche gerade Messbrücke auf einem Meterstabe benutzt. Die Enden des genau einen Meter langen, genau kalibrirten Platiniridiumdrahtes a b wurden mit den beiden Polen eines Accumulators E verbunden. Auf der Brücke befand sich ein beweglicher Schleifkontakt c, der mit einem Kayser und Schmidt'schen d'Arsonval - Zeigergalvanometer G von der Empfindlichkeit 10^{-6} Ampère pro Theilstrich bei 100 Ω innerem Widerstand, also 10^{-4} Volt pro Theilstrich in Verbindung stand. Von der anderen Klemmschraube des Galvanometers G ging ein Draht an die zu messenden Zellen e, von diesen nach dem Anfang a der Brücke. Der Aufbau ergiebt sich aus der beigefügten Zeichnung.



Ist in ihr nämlich der Widerstand a b konstant, so ist bei ungeändertem E der Widerstand a c, welcher den Strom in G verschwinden lässt, einfach proportional der bei c eingeschalteten elektromotorischen Kraft, also

$$e = a \cdot c \cdot K$$

Den Faktor ermittelt man, indem man ein bekanntes Element, bei meinen Versuchen wurde ein Clarkelement genommen, für e einsetzt, dessen Spannung nach Jäger und Kahle (Wied. Ann.) 65, 92, 1898)

$$E = 1{,}433 - 0{,}0012\,(t - 15)$$

ist.

Die Resultate der Messungen sind in nebenstehenden Tabellen IX und bis XI zusammengestellt.

Tabellen IX—XI.

Tabelle IX. Sulfate.

+	Ni	$NiSO_4$	$CoSO_4$	Co	—	0.26
+	Co	$CoSO_4$	$FeSO_4$	Fe	—	0.13
+	Ni	$NiSO_4$	„	„	—	0.40

Tabelle X. Oxalate

+	Ni	NiC_2O_4	CoC_2O_4	Co	—	0.25
+	Co	CoC_2O_4	FeC_2O_4	Fe	—	0.21
+	Ni	NiC_2O_4	„	„	—	0.46

Tabelle XI. Ammonsulfate

+	Ni	$Ni(NH_4)_2SO_4$	$Co(NH_4)_2SO_4$	Co	—	0.19
+	Co	$Co(NH_4)_2SO_4$	$Fe(NH_4)_2SO_4$	Fe	—	0.18
+	Ni	$Ni(NH_4)_2SO_4$	„	„	—	0.39

Wenn man die Tabellen IX bis XI betrachtet, sieht man, dass sowohl bei Sulfaten, wie Oxalaten und Ammonsulfaten stets Nickel das elektropositivste, Eisen das elektronegativste ist und Cobalt die Mitte einnimmt.

Wenn man also auch in dem Sinne von Seite 32 keine Schlüsse auf die Kationenkoncentration ziehen kann, so bestätigt sich doch wenigstens in sehr bemerkenswerther Weise das Resultat, dass das Kobalt beträchtlich vom Nickel sich unterscheidet, und dem Eisen näher steht. Besonders deutlich ist dies aus den Sulfat-Messungen (Tabelle IX) zu entnehmen.

V.

Messungen von Zersetzungsspannungen.

Als fernerer Versuch, die im ersten und zweiten Theil gemachten Wahrnehmungen zu bekräftigen, wurden Zersetzungsspannungen gemessen, deren Resultate sich aus den Curven XII und XIII ergeben.

Curve XII siehe Anhang.

Tabelle XII.

Kathodencurven für Nickel (I) und Kobaltabscheidung (II) aus den $^1/_{30}$ Normal-Sulfatlösungen.

Volt	I.	II.	Volt	I.	II.
	i. in 10^{-6} Ampère			i. in 10^{-6} Ampère	
0.84	0.6	0.65	1.218	1.05	0.9
0.861	0.6	0.675	1.239	1.0	0.9
0.882	0.6	0.7	1.26	1.075	0.95
0.903	0.6	0.7	1.281	1.1	1.0
0.924	0.6	0.75	1.302	1.15	1.0
0.945	0.6	0.775	1.323	1.15	1.05
0.966	0.6	0.8	1.344	1.2	1.1
0.987	0.6	0.8	1.365	1.4	1.2
1.008	0.6	0.8	1.386	1.6	1.2
1.029	0.675	0.8	1.407	1.8	1.25
1.05	0.7	0.85	1.428	2.1	1.35
1.071	0.7	0.85	1.449	2.6	1.45
1.092	0.8	0.9	1.47	3.2	5.2
1.113	0.9	0.9	1.491	4.1	7.8
1.134	0.925	0.9	1.512	5 6	9.6
1.155	0.925	0.9	1.533	7.7	
1.176	0.93	0.95	1.554	9.8	
1.197	1.0	0.9	1.575		

Tabelle XIII.

A. Kathodencurve für Fe-Abscheidung aus neutraler $FeSO_4$-Lösung

B. Kathodencurve für H_2-Abscheidung aus saurer $FeSO_4$-Lösung.

Volt	A. i. in 10^{-6} Ampère	B. i. in 10^{-6} Ampère	Volt	A. i. in 10^{-6} Ampère	B. i. in 10^{-6} Ampère
0.38		1.2	1.0	0.65	12.8
0.40		1.2	1.02	0.675	14.1
0.42		1.3	1.04	0.675	15.5
0.44		1.3	1.06	0.7	
0.46		1.3	1.08	0.7	
0.43	0.35	1.3	1.10	0.7	
0.6	0.4	1.3	1.12	0.7	
0.62	0.4	1.3	1.14	0.74	
0.64	0.4	1.4	1.16	0.8	
0.66	0.4	1.4	1.18	0.8	
0.68	0.4	1.6	1.20	0.85	
0.7	0.4	2.0	1.22	0.9	
0.72	0.4	2.2	1.24	1.0	
0.74	0.45	2.4	1.26	1.2	
0.76	0.45	2.6	1.28	1.4	
0.78	0.5	3.1	1.3	1.8	
0.8	0.5	3.4	1.32	2.5	
0.82	0.5	3.9	1.34	3.1	
0.84	0.55	4.4	1.36	3.65	
0.86	0.6	5.2	1.38	4.1	
0.88	0.6	6.0	1.4	4.7	
0.9	0.6	7.1	1.42	5.5	
0.92	0.6	8.3	1.44	6.5	
0.94	0.65	9.7	1.46	7.6	
0.96	0.65	10.6	1.48	8.9	
0.98	0.65	11.7			

Curve XIII siehe Anhang.

Die Messungen wurden so angestellt, dass als Kathode eine Platinspitze, als Anode ein mit Platinmohr überzogenes Platinblech benutzt wurde, welches letztere als Sauerstoffelektrode fungierte.

Die Curven XIII sind dadurch gemessen worden, dass Eisenpulver mit Schwefelsäure unter Luftabschluss gemischt wurde und die Zersetzungsspannungen gemessen wurden, erstens einige Zeit nach dem Mischen (Curve XIII B) wo noch eine starke Wasserstoffentwickelung stattfand, also die Anwesenheit erheblicher Quantitäten von Wasserstoffionen sich kund gab.

Diese Messungen ergaben natürlich den Zersetzungspunkt des Wasserstoffs, da dessen Zersetzungsspannung unter der des Eisens liegt (Siehe Tabelle Seite 28.)

Eine zweite Messung wurde angestellt, nachdem keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfand. Der hieraus sich ergebene Werth für Eisen ist aus Tabelle und Curve XIIIa zu ersehen.

Die Curven XII die durch Tabelle XII gegeben sind beziehen sich auf Messungen, die an der im IV. Theil Seite 34 zu ersehenden Lösungen 7 und 9 von Nickelsulfat und Kobaltsulfat gemacht wurden.

Die so für die drei Metalle erhaltenen Werthe dürfen aber nicht als miteinander vergleichbar angesehen werden, da die Anode in diesen drei Metallösungen wegen deren sehr verschiedenen Reduktionsvermögen sicher kein konstantes Sauerstoffpotential besitzt.

Da nach diesen Messungen die kathodische Zersetzungsspannung von $Ni\,SO_4$ gleich 1,34 Volt die von $Co\,SO_4 = 1{,}44$ Volt, während für das zweiwertige Eisen dieselbe Zahl gleich 1,24 Volt gefunden wurde, scheint also das Eisen eine geringere Elektroaffinität zu besitzen, wie die beiden anderen. Nun sind allerdings die Werte für $Ni\,SO_4$ und $Co\,SO_4$ auf $^1/_{30}$ Normallösungen bezogen, während das Eisen eine mehrfache (ca. 3fache) Normalität besass. Da aber für ein zweiwertiges Jon die Unterschiede in der Zersetzungsspannung für Verminderung der Concentration

um eine Zehnerpotenz nur 0,029 Volt betragen, kann dieser Umstand hier keinen merklichen Einfluss ausüben. Dagegen ist die Verschiedenheit des Anodenpotentials hierfür in Betracht zu ziehen.

Die Curve XIII B ergiebt die Wasserstoffzersetzungsspannung in einer Ferrosalzlösung, einer Lösung, welche sicherlich in Folge ihres Reduktionsvermögens das Sauerstoffpotential der Anode unter das Luftsauerstoffpotential herabdrückt.

Mit diesem Zersetzungspunkt ist also wegen des gleichen Anodenpotentials nur der Zersetzungspunkt XIII A der Ferroionen direkt vergleichbar, und ergiebt somit für die Zersetzungsspannung des Ferroions den Wert von etwa 0,6 Volt, also einen erheblich höheren Wert, als wir aus dem direkten Vergleich der Curven XII und XIII A schliessen würden, die für das Eisen scheinbar einen niedrigeren Zersetzungswert, als für Cobalt und Nickel ergeben würden.

Durch die Verringerung des Anodenpotentials sinkt also das Eisen sogar unter die Spannung von Nickel und Cobalt herab, während seine Elektroaffinität offenbar erheblich grösser ist.

Man kann nun aber auch für Cobalt und Nickel nicht mit Sicherheit voraussetzen, dass das Sauerstoffpotential in ihren Lösungen gleich ist, da ja sicherlich eine, wenn auch schwache Oxydationsfähigkeit und zwar von verschiedenem Grade bei diesen beiden Lösungen bekannt ist.

Die Ueberlegung macht es höchst wahrscheinlich, dass auch das Kobalt in der wahren Spannungsreihe erheblich über das Nickel zu stehen kommt, wenn auch nicht so weit wie das Eisen.

Dieser Schluss steht, wie man sieht, im schönsten Einklang mit den vorher erhaltenen Resultaten und man darf vielleicht auf Grund der Spannungsmessung der im vorigen Abschnitt behandelten Ketten vorhersagen, dass unter der Voraussetzung, dass das Anodenpotential in der

kaum merklich oxydablen Nickellösung das normale des Luftsauerstoffs ist, die Zersetzungsspannung des Nickels also als richtig bestimmt wäre — man darf also vorhersagen, dass die Zersetzungsspannung des Kobalts etwa in der Mitte zwischen der des Nickels und Eisens liegt, so dass die Reihenfolge der Elektroaffinitäten gegen Wasserstoff = 0 Volt sein würden:

$$\begin{aligned} Ni &= +\,0{,}2 \quad \text{Volt} \\ Co &= +\,0{,}45 \quad \text{„} \\ Fe &= +\,0{,}6 \quad \text{„} \end{aligned}$$

Allerdings zeigen die Messungen von Neumann[1]), die das Potential gegen die konstante Normalelektrode bestimmen, keine solche Verschiedenheiten von Cobalt und Nickel. Aber seine Werte für die Salze der Metalle mit verschiedenen Anionen ergeben keinen einheitlichen Schluss. Speziell für Nickel- und Cobalt-Salze mit verschiedenen Anionen zeigen sie Widersprüche.

Es würde verlockend erscheinen, in analoger Weise wie für Eisen auch für Cobalt und Nickel aus neutraler und saurer Lösung, die Differenz der Zersetzungsspannungen dieser Metalle gegen Wasserstoff direkt zu bestimmen. Es muss allerdings dabei berücksichtigt werden, dass das Reduktionspotential der sauren und neutralen Lösung nicht dasselbe ist. Neumann findet für $FeSO_4$ in neutraler Lösung gegen die saure eine Differenz von + 0,16 Volt. Es würde sich also um diese Differenz der vorhin gefundene Wert von 0,6 Volt vermindern, da das Eisen aus neutraler, der Wasserstoff aus saurer $FeSO_4$-Lösung sich abscheidet.

Dadurch würde dann Eisen das Potential von + 0,44 Volt gegen Wasserstoff bekommen, und Cobalt dürfte auf etwa 0,33 Volt herabgedrückt werden. Es sind also auch diese Messungen zur Feststellung der für die ganze Metallchemie massgebenden Spannungsreihe der Metalle von der grössten Wichtigkeit.

[1]) Neumann, Zeitschr. f. physik. Chemie XIV. pag. 193. 1894.

Zusammenstellung der hauptsächlichsten Resultate.

Bei der Elektrolyse von Salzgemischen, die sich in der Spannungsreihe nahe stehen, hat das unedlere Metall die Eigenschaft sich in erheblich grösserer Menge, als seinen relativen Jonen zukommt, abzuscheiden.

Dies tritt besonders bei sehr schwachen Strömen deutlich zu Tage, während es bei stärkeren Strömen zwar auch der Fall ist, aber wegen der bei diesen entstehenden turbulenten Wirkungen nicht so sehr hervortritt.

Die ektromotorischen Kräfte der gemessenen Eisen-Cobalt-Nickel-Combinationen geben wegen des verschiedenen Lösungsdruckes der Metalle keinen Aufschluss über Jonenconcentrationsverschiedenheiten.

Cobalt ist wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Eisen bei der galvanischen Abscheidung, als unedler wie das Nickel zu bezeichnen. Die Spannungsreihe ergiebt sich daher in folgender Reihenfolge Zink-Eisen-Cobalt-Nickel.

Die elektrische Differenz zwischen Eisen, Cobalt und Nickel ist grösser, als es die bisherigen Messungen ergeben haben.

Lebenslauf.

Ich, Hellmut W. Toepffer, wurde geboren am 1. September 1876 zu Stettin. Von 1882—1888 besuchte ich das Schiller-Realgymnasium daselbst, von 1888—1895 das Stadtgymnasium (ehemaliges Ratslyceum) ebendaselbst, das ich Ostern 1895 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Darauf studierte ich in Freiburg i. B., Berlin und Breslau Naturwissenschaften, bestand am 4. Dezember 1898 das Verbandsexamen, und am 18. Oktober 1899 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Freiburg:

Baumann. † Fromm.

Berlin:

von Bezoldt, Landolt, Wagner.

Breslau:

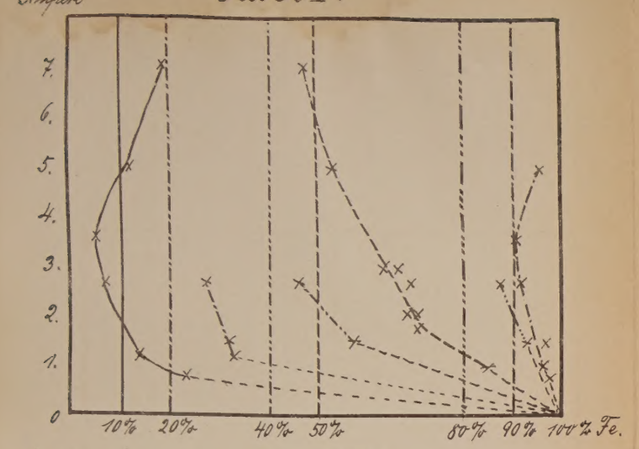
Ahrens, Ebbinghaus, Elster, Franz, Frech, Heydweiller, Hirt, Hintze, Kohn, Küster, Ladenburg, Muther, O. E. Meyer.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

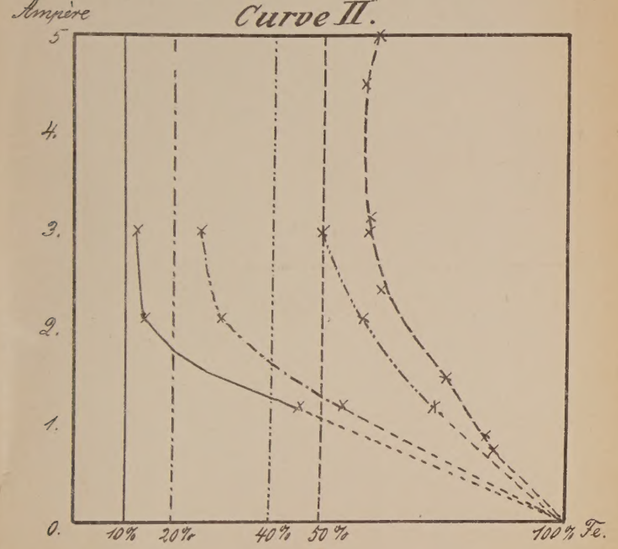
Thesen.

1. Die Neigung zur Complexbildung wächst mit der edleren Natur der Metalle.
2. Zur Bestimmung der Constitution organischer Verbindungen bieten die physikalischen Methoden kein unbedingt sicheres Hilfsmittel.
3. Die politische Grossmachtstellung Deutschlands wurzelt zu einem wesentlichen Teil in seiner Industrie, welche einen grossen Teil ihrer Erfolge der Chemie zu verdanken hat.
4. Die Bildung von kohlensaurem Kalk auf dem Meeresboden ist zu erklären durch primären Absatz von schwefelsaurem Kalk, und secundäre Einwirkung von verwesenden Eiweissstoffen. Der directe Absatz von kohlensaurem Kalk ist nur bei der Oolithbildung und in dem des organischen Lebens entbehrenden Urmeer denkbar.

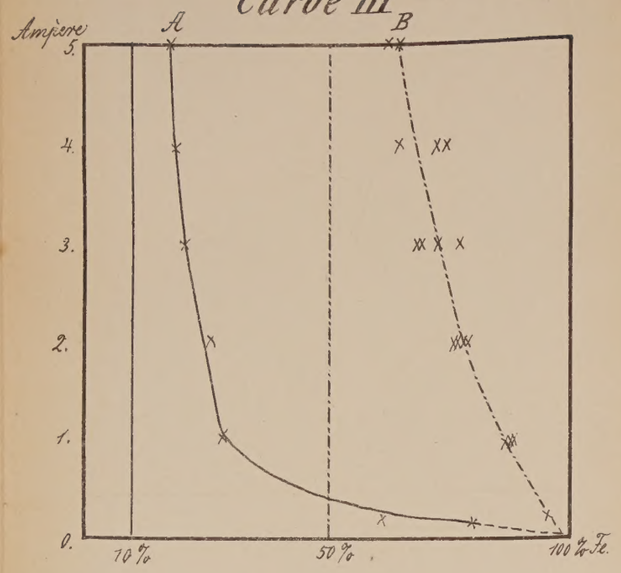
Curve I.



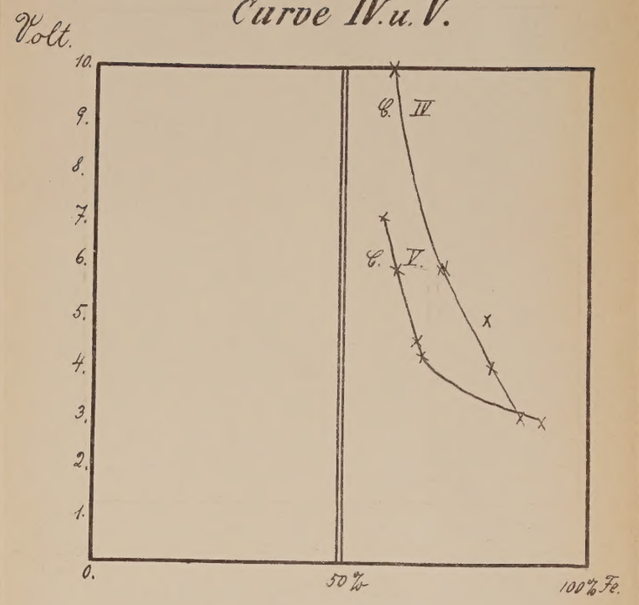
Curve II.



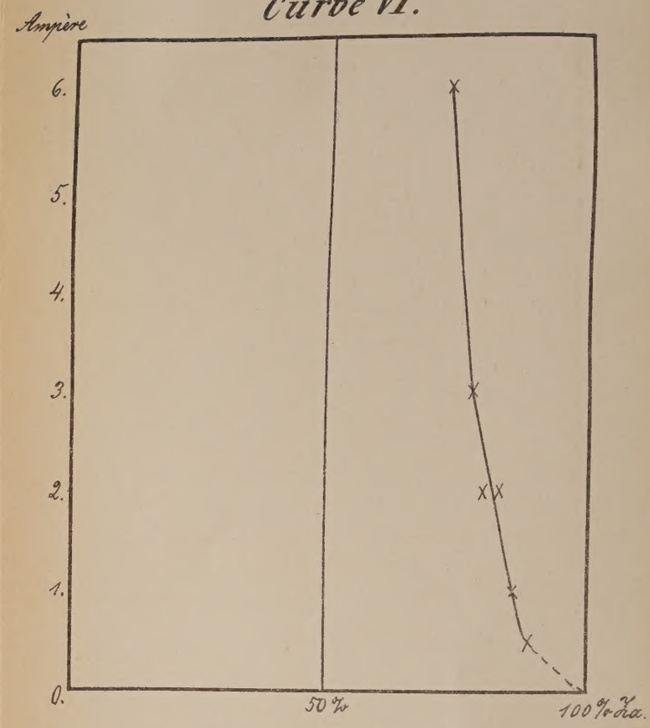
Curve III



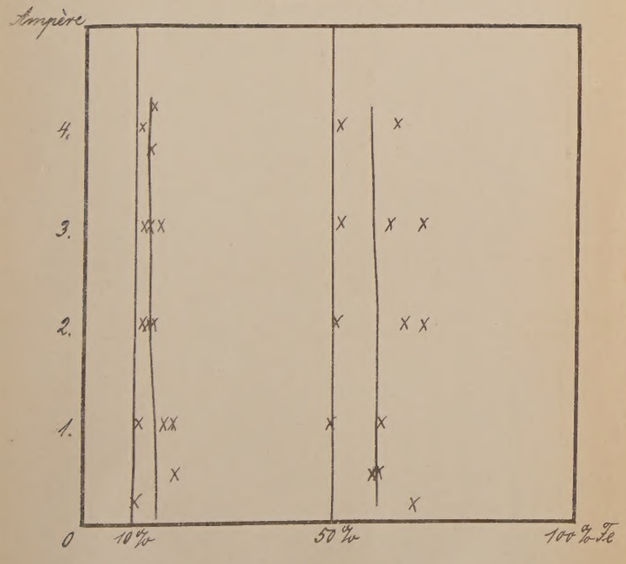
Curve IV.u.V.



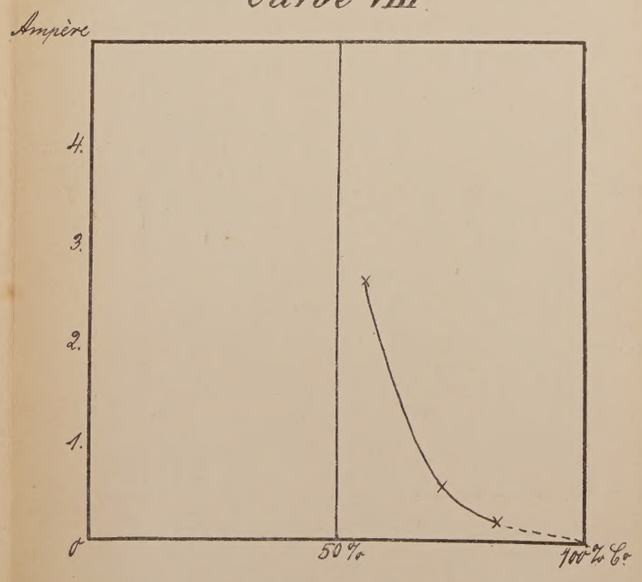
Curve VI.



Curve VII.

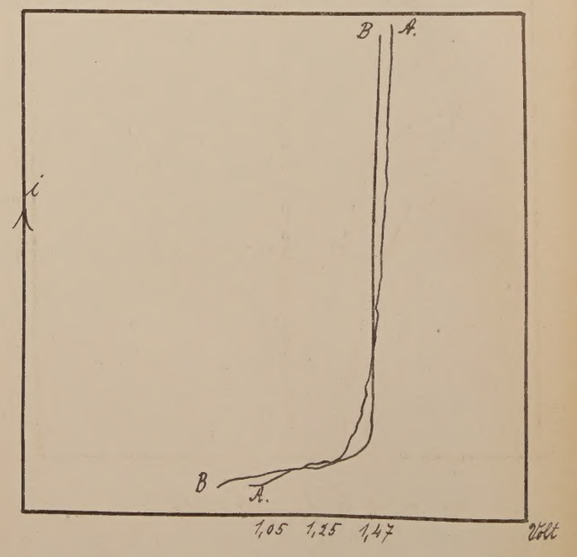


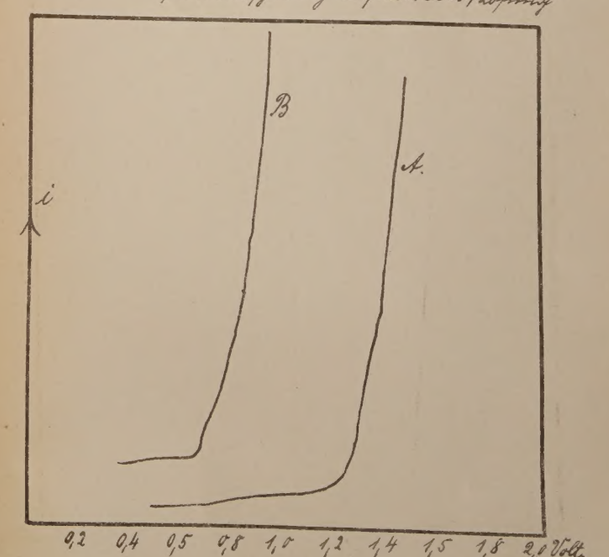
Curve VIII



Curve XII

A. Kathodenkurve für Nickelabscheidung aus der Ni Sulfatlösung
B. " " Kobalt " " "



Curve XIII

A. Kathodenkurve für Fe Abscheidung aus neutraler Fe Cl2 Lösung
B. " für H2 Abscheidung aus saurer Fe Cl2 Lösung